

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-160139

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
H01L 21/304

(21)Application number : 10-342106

(71)Applicant : FUJIMI INC

(22)Date of filing : 01.12.1998

(72)Inventor : INA KATSUYOSHI  
KITAMURA TADAHIRO  
KAMIYA TOMOHIDE  
SUZUMURA SATOSHI

(54) GRINDING COMPOSITION AND GRINDING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a grinding material that has a high grinding rate to tantalum compound layer and a grinding method using the same.

SOLUTION: The objective grinding composition comprises the following components: (a) a grinding material, (b) an oxidizing agent that can oxidize tantalum, (c) a reducing agent that can reduce tantalum oxide and (d) water. In a grinding method, a semiconductor device comprising the copper layer and the tantalum compound layer on the base material are ground by using the grinding composition.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-160139

(P 2000-160139A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号   | F I       | テ-マコード (参考)  |
|-----------------|--------|-----------|--------------|
| C 0 9 K         | 3/14   | 5 5 0     | D            |
|                 |        |           | H            |
|                 |        |           | M            |
|                 |        |           | Z            |
| H 0 1 L         | 21/304 | 6 2 2     | D            |
| 審査請求            | 未請求    | 請求項の数 1 8 | OL (全 1 0 頁) |

(21) 出願番号 特願平10-342106

(22) 出願日 平成10年12月1日 (1998. 12. 1)

(71) 出願人 000236702

株式会社フジインコーポレーテッド

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1

(72) 発明者 伊 奈 克 芳

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1番地の1 株式会社フジインコーポレーテッド内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物およびそれを用いた研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 タンタル化合物膜に対する研磨速度が大きい研磨材、およびそれを用いた研磨方法の提供。

【解決手段】 下記の成分を含んでなることを特徴とする研磨用組成物、(a) 研磨材、(b) タンタルを酸化することができる酸化剤、(c) 酸化タンタルを還元することができる還元剤、および(d) 水、ならびにこの研磨用組成物を用いて、基材上の銅からなる層と、タンタル含有化合物からなる層を含む半導体デバイスを研磨する研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記の成分を含んでなることを特徴とする研磨用組成物。

(a) 研磨材、(b) タンタルを酸化することができる酸化剤、(c) 酸化タンタルを還元することができる還元剤、および (d) 水。

【請求項 2】研磨材が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、炭化ケイ素、および二酸化マンガランなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 1 に記載の研磨用組成物。

【請求項 3】研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナからなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 1 に記載の研磨用組成物。

【請求項 4】研磨材の一次粒子径が  $0.015 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 、その比表面積が  $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、その含有量が研磨用組成物に対して  $10 \sim 200 \text{ g/l}$  リットルである、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 5】酸化剤が、過酸化水素、鉄 (III) 塩、セリウム (IV) 塩、ならびにギ酸およびシュウ酸以外のカルボン酸、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 6】酸化剤が過酸化水素である、請求項 5 に記載の研磨用組成物。

【請求項 7】還元剤が、シュウ酸、ギ酸、およびホルムアルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 8】還元剤がシュウ酸である、請求項 7 に記載の研磨用組成物。

【請求項 9】酸化剤、および還元剤の含有量が、それぞれ下記の式を満たす、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

$$0.002 \leq X \leq 1$$

$$0.002 \leq Y \leq 0.1$$

(ここで、X は研磨用組成物に対する酸化剤の含有量 ( $\text{mol/l}$  リットル) であり、Y は研磨用組成物に対する還元剤の含有量 ( $\text{mol/l}$  リットル) である。)

【請求項 10】銅に対しキレート作用を示すキレート性化合物をさらに含んでなる、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 11】キレート性化合物が、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、グリシン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトロロ三酢酸、および水酸化アンモニウムからなる群から

選ばれる少なくとも 1 種類である、請求項 10 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 12】キレート性化合物の含有量が、研磨用組成物に対して  $0.005 \sim 0.05 \text{ mol/l}$  リットルである、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 13】ピペラジンをさらに含んでなる、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

【請求項 14】酸化剤、還元剤、およびピペラジンのそれぞれの含有量が、下記式の全てを満たすものである、

$$0.002 \leq X \leq 0.025$$

$$0.002 \leq Z \leq 0.05$$

$$2.5X - 0.01 \leq Z$$

$$Z = Y - P$$

(ここで、X、Y、および P は、それぞれ研磨用組成物に対する、酸化剤、還元剤、およびピペラジンの含有量であり、単位はそれぞれ  $\text{mol/l}$  リットルである)

【請求項 15】下記の成分を含んでなる研磨用組成物を用いて、基材上に銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層を含む半導体デバイスを研磨する研磨方法。

(a) 研磨材、(b) タンタルを酸化することができる酸化剤、(c) 酸化タンタルを還元することができる還元剤、および (d) 水。

【請求項 16】研磨用組成物が、銅に対しキレート作用を示すキレート性化合物をさらに含んでなる、請求項 15 に記載の研磨方法。

【請求項 17】研磨用組成物が、ピペラジンをさらに含んでなる、請求項 15 または 16 に記載の研磨方法。

【請求項 18】半導体デバイスが、パターンを有する絶縁膜上にタンタル化合物膜および銅膜が順次設けられ、最表面にある余剰の銅膜が研磨加工により除去されたものである、請求項 15～17 のいずれか 1 項に記載の研磨用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、フォトマスク、各種メモリーハードディスク用基盤の研磨に使用される研磨用組成物に関し、特に半導体産業などにおけるデバイスウェーファの表面平坦化加工に好適な研磨用組成物およびこの組成物を用いた研磨方法に関するものである。

【0002】さらに詳しくは、本発明は、デバイスウェーファのプロセス加工時において、いわゆる化学的・機械的研磨 (CMP) 技術が適用されている半導体デバイスの研磨において高効率であり、高選択性を有し、かつ、優れた研磨表面の形成に適用可能な研磨用組成物およびこの組成物を用いた研磨方法に関するものである。

【0003】

【従来技術】近年のコンピューターを始めとするいわゆるハイテク製品の進歩は目覚ましく、これに使用される

部品、たとえばULSIは、年々高集積化・高速化の用途をたどっている。これに伴い、半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面に要求される平坦性は厳しくなっている。

【0004】また、配線の微細化による配線抵抗の増大に対処するため、配線材料としてタングステンおよびアルミニウムに代わり、銅の使用が検討されている。銅は、その性質上エッチングされ易く、そのため以下のようなプロセスが必要とされる。すなわち、絶縁膜上に配線溝および孔を形成した後、スパッタリング法またはメッキ法により配線用の銅を成膜し（いわゆるダマシン法）、次いで絶縁膜上に堆積した不要な銅膜を機械的研磨と化学的研磨とを組み合わせたメカノケミカル研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下「CMP」という）加工により除去する。

【0005】しかし、前述のプロセスでは、銅原子が絶縁膜中へ拡散しデバイス特性を劣化させることがある。そこで、銅原子の拡散を防止する目的で、配線溝または孔を形成した絶縁膜上にバリア層を設けることが検討されている。このようなバリア層の材料としては、金属タンタル、またはタンタル含有化合物（以下、これらを総称してタンタル含有化合物という）がデバイスの信頼性の観点より最も優れており、今後最も採用される可能性が高い。

【0006】従って、このような銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスは、まず最表層にある銅膜、次いでバリア層であるタンタル含有化合物をそれぞれ研磨し、さらに二酸化ケイ素または酸フッ化ケイ素などの絶縁膜に達した時点で研磨を終了することとなる。理想的なプロセスとしては、1種類の研磨用組成物のみを使用し、1回の研磨工程で、銅膜およびタンタル含有化合物膜を研磨により均一に除去し、さらに絶縁膜に達した時点で確実に研磨を終了させるものである。しかし、銅とタンタル含有化合物では、その硬さ、化学的安定性、およびその他の性質の違いより、加工され易さが異なるため、前述の理想的な加工プロセスを採用することは困難であり、以下のような2段の、すなわち2回に分けた研磨工程が検討されている。

【0007】まず、1段目の研磨工程（以下「1研」という）で、銅膜を高効率で研磨することができる研磨用組成物を使用し、タンタル含有化合物膜等をストッパーとして、そのタンタル含有化合物膜に達するまで銅膜を研磨する。この際、銅膜表面にリセス、エロージョン、およびディッシング等の各種表面欠陥を発生させない目的で、タンタル含有化合物に達する直前、すなわち銅膜をわずかに残して1研を終了させる手法が採られることもある。次に、2段目の研磨工程（以下、「2研」という）として、主にタンタル含有化合物膜を高効率で研

磨することができる研磨用組成物を使用し、絶縁膜をストッパーとして、その絶縁膜に達するまで銅膜を研磨する。

【0008】1研で使用される研磨用組成物に要求される性能としては、銅膜表面に2研で除去できないような前記の各種表面欠陥を発生させることなく、銅膜を大きな研磨速度で研磨できることである。

【0009】このような銅膜の研磨用組成物に関しては、例えば、特開平7-233485号公報において、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する銅系金属膜の研磨液、およびこの研磨液を使用した半導体デバイスの製造方法が開示されている。この研磨液を使用し銅膜を研磨すると、比較的大きな研磨速度が得られるが、これは銅膜表面の銅原子が酸化剤の作用により銅イオンとなり、この銅イオンをキレート性化合物が取り込むことにより、高い研磨速度が得られるものと推察される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、発明者らの実験によれば、銅膜およびタンタル含有化合物を含む半導体デバイスの研磨においては、特開平7-233485号公報の研磨液は主として銅膜用、すなわち1研用の研磨用組成物としては有効であるが、主としてタンタル含有化合物膜用、すなわち2研用として使用することは困難であった。これは、タンタル含有化合物が、酸化剤、例えば、過酸化水素、鉄塩、時には水によっても容易に酸化され易い上、この酸化膜が非常に硬く、容易には研磨されないためである。つまり、この酸化膜（五酸化ニタンタル）は、非常に難研削性の材料であるため、いくら大量の酸化剤を用い研磨しても、一向に研磨は進行しない。さらに、この酸化膜が有する強誘電性の影響で、研磨加工中に自己放電が発生し、爆発的にタンタル含有化合物膜を削り取ってしまうという現象が多発するという問題があった。これに対し、銅膜は比較的研磨されやすいため、タンタル化合物に対する研磨速度に比べ銅膜に対する研磨速度の方が大きく、リセス、ディッシング、およびエロージョン等の表面欠陥が発生することがあった。

【0011】一方、化学的な作用に頼らず機械的にタンタル含有化合物膜を研磨する方法も検討されている。この場合に用いられる研磨用組成物には、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素のような、比較的硬い研磨材を使用し、かつ、これら研磨材の含有量を多くする手法が採られる場合がある。しかし、このような研磨材を多く含む組成物を用いて研磨する場合、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度はある程度大きくなるが、同時に絶縁膜に対する研磨速度も大きくなる。従って、タンタル含有化合物膜の研磨速度に対する絶縁膜の研磨速度の比（以下、「選択比」という）は非常に小さくなり、結果としてデバイスの歩留まりを低下させる要因にな

る。さらに、このような組成物を用いて研磨する場合、研磨パッドの寿命が短くなることがあり、製造コストの点で問題があった。

【0012】本発明は、前記のような問題を解決するためになされたものである。すなわち、本発明はタンタル化合物膜を大きな研磨速度で研磨することのできる研磨用組成物を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 【発明の概要】

＜要旨＞本発明の研磨用組成物は、下記の成分を含んで 10 なること、を特徴とするものである。

(a) 研磨材、(b) タンタルを酸化することができる酸化剤、(c) 酸化タンタルを還元することができる還元剤、および(d) 水。

【0014】また、本発明の研磨方法は、下記の成分を含む研磨用組成物を用いて、基材上に銅からなる層とタンタル含有化合物からなる層を含む半導体デバイスを研磨すること、を特徴とするものである。

(a) 研磨材、(b) タンタルを酸化することができる酸化剤、(c) 酸化タンタルを還元することができる還元剤、および(d) 水。 20

【0015】＜効果＞本発明によれば、タンタル化合物膜を大きな研磨速度で研磨することができる。さらに、本発明の一つの態様によれば、基材上に銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、銅膜およびタンタル含有化合物膜に対する研磨速度が大きく、一方、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、BPSG膜およびその他の絶縁膜に対する研磨速度が小さい、すなわち選択比の大きい研磨用組成物、およびその組成物を用いた研磨方法が提供される。また本発明の別の態様によれば、基材上に銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度が大きく、銅膜に対する研磨速度が小さい研磨用組成物、およびその組成物を用いた研磨方法が提供される。これらの研磨用組成物または研磨方法によれば、前記半導体デバイスの製造プロセスにおいて、高い歩留まりで半導体デバイスを製造することができる。

【0016】 【発明の具体的説明】

＜研磨材＞本発明の研磨用組成物において、研磨材は、いわゆる砥粒としての役割をもち、CMP加工における機械的研磨の一翼を担うものである。すなわち、研磨材は、後述の各種の化合物成分により被研磨面に形成された脆性層を機械的に除去する作用を有するものである。

【0017】本発明の研磨用組成物は研磨材として、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、窒化ケイ素、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、および二酸化マンガからなる群から選ばれる少なくとも 1 種類を含んでなる。

【0017】これらのうち、二酸化ケイ素には、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、およびその他の、製造法や性状の異なるものが多種存在する。

【0018】酸化アルミニウムにも、 $\alpha$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、 $\kappa$ -アルミナ、およびその他の形態的に異なるものがある。また製造法からフュームドアルミナと呼ばれるものもある。

【0019】酸化セリウムには、酸化数から3価のものと4価のもの、また結晶系から見て、六方晶系、等軸晶系、および面心立方晶系のものがある。

【0020】酸化ジルコニウムには、結晶系から見て、単斜晶系、正方晶系、および非晶質のものがある。また、製造法からフュームドジルコニアと呼ばれるものもある。また、カルシウム、マグネシウム、あるいはイットリウムを固溶させ、結晶内の一部を立方晶系として安定化させた、いわゆる部分安定化ジルコニア、さらにはそれら元素の固溶量を増し、全ての結晶を立方晶として完全に安定化させた、いわゆる完全安定化ジルコニアなどもある。

【0021】酸化チタンには、結晶系から見て、一酸化チタン、三酸化二チタン、二酸化チタンおよびその他のものがある。また製造法からフュームドチタニアと呼ばれるものもある。

【0022】窒化ケイ素は、 $\alpha$ -窒化ケイ素、 $\beta$ -窒化ケイ素、アモルファス窒化ケイ素、およびその他の形態的に異なるものがある。

【0023】炭化ケイ素にも、 $\alpha$ 型、および $\beta$ 型がある。

【0024】二酸化マンガには、形態的に見て $\alpha$ -二酸化マンガ、 $\beta$ -二酸化マンガ、 $\gamma$ -二酸化マンガ、 $\delta$ -二酸化マンガ、 $\epsilon$ -二酸化マンガ、 $\eta$ -二酸化マンガ、およびその他がある。 30

【0025】本発明の研磨用組成物には、これらのものを任意に、必要に応じて組み合わせ、用いることができる。組み合わせる場合には、その組み合わせ方や使用する割合は特に限定されない。

【0026】また、これらの研磨材のうち、保存期間中における研磨用組成物中の研磨材の沈殿を低減させ、かつ被研磨物に研磨材起因のスクラッチが発生することを防止するため、研磨材としては粒子径の揃った、しかも粒子径が小さなコロイド状のものを用いるのが好ましい。すなわち、研磨材として二酸化ケイ素を用いる場合、フュームドシリカおよび／またはコロイダルシリカであるのが好ましく、アルミナを用いる場合、フュームドアルミナおよび／またはコロイダルアルミナであるのが好ましい。 40

【0027】上記の研磨材は、砥粒としてメカニカルな作用により被研磨面を研磨するものである。このうち二酸化ケイ素の粒子径は、走査型電子顕微鏡により観察される平均粒子径で、一般に0.015～0.05  $\mu\text{m}$ 、 50

好ましくは $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$ であり、BET法により測定した比表面積は、一般 $50 \sim 150 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $70 \sim 120 \text{m}^2/\text{g}$ である。また、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、炭化ケイ素、および二酸化マンガンの粒子径は、走査型電子顕微鏡により観察される平均粒子径で、一般に $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 、であり、BET法により測定した比表面積は、一般 $20 \sim 90 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 70 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0028】これらの研磨材の平均粒子径がここに示した範囲を超えて大きい場合、または比表面積が小さい場合、機械的研磨の作用が大きくなるため、絶縁膜を研磨する速度が大きくなり選択比が小さくなったり、被研磨面の表面粗さが大きかったり、スクラッチが発生したりすることがある。逆に、平均粒子径がここに示した範囲よりも小さい場合、または比表面積が大きい場合、機械的研磨の作用が小さくなるため、タンタル含有化合物膜または銅膜に対する研磨速度が小さくなることがある。

【0029】本発明の研磨用組成物中における研磨材の含有量は、研磨用組成物に対して、一般に $10 \sim 200 \text{g}/\text{リットル}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \text{g}/\text{リットル}$ 、である。研磨材の含有量が少なすぎる場合、機械的研磨力が低下し、絶縁膜を研磨する速度は小さくなるが、タンタル含有化合物膜を研磨する速度も小さくなり、その結果選択比も小さくなり好ましくない。逆に、研磨材の含有量が多すぎる場合、機械的研磨力が強くなり、銅膜およびタンタル含有化合物膜だけでなく絶縁膜を研磨する速度も大きくなり、その結果、選択比が小さくなったり、銅膜などの研磨速度の制御が困難になることがあり、注意が必要である。

【0030】＜酸化剤＞本発明の研磨用組成物は、タンタル含有化合物を酸化することができる酸化剤を含んでなる。ここでタンタル含有化合物とは、金属タンタルの他、窒化タンタルを包含するものである。本発明の研磨用組成物において、酸化剤に要求される性能は、タンタル含有化合物膜を酸化できることであり、一方では、銅膜に対してもその表面を酸化し、脆性酸化物層を形成させることである。さらに重要な点は、以下に記載する還元剤と直接反応しにくい性質を有することである。すなわち、研磨加工中に、被研磨物表面を優先的に酸化させることが肝要である。

【0031】本発明の研磨用組成物に用いることのできる酸化剤としては、過酸化水素、鉄(III)塩、セリウム(IV)塩、およびカルボン酸が挙げられる。但し、カルボン酸の内、ギ酸およびシュウ酸は酸化剤としては作用せず、後述のように還元剤として作用するため除外される。一方、比較的強い酸化剤、例えば、過マンガン酸塩、重クロム酸塩等は直接還元剤と反応しやすいため好ましくない。なお、タンタル含有化合物は比較的

酸化されやすい物質であるため、比較的酸化力が弱い、または少量の酸化剤でも酸化される。

【0032】このような酸化剤としては、具体的には過酸化水素、硝酸鉄、硫酸鉄、硫酸鉄アンモニウム、硫酸セリウム、硫酸セリウムアンモニウム、クエン酸、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、酢酸、酪酸、吉草酸および乳酸が挙げられる。

【0033】このうち、本発明に用いる酸化剤としては、過酸化水素が特に好ましい。過酸化水素は、金属イオンを含まないため半導体デバイスを汚染する危険性が少なく、しかもタンタル含有化合物を酸化するには十分な酸化力を有している。

【0034】本発明の研磨用組成物中における酸化剤の含有量は、好ましくは $0.002 \sim 1 \text{mol}/\text{リットル}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.1$ 、である。一般的に、酸化剤の含有量がこの最低量を超えていれば、タンタル含有化合物膜に対する実用的な研磨速度( $300 \sim 1000$  オングストローム/分)が得られる。酸化剤の含有量が少なすぎる場合、タンタル含有化合物膜に対する酸化作用が小さくなり、十分な研磨力が得られないことがある。逆に、酸化剤の含有量が多すぎる場合、タンタル含有化合物膜の研磨は十分に行われるが、銅膜に対する研磨の制御が困難となり、リセス、ディッシングまたはエロージョン等の表面欠陥を発生させる原因となることがあり、注意が必要である。

【0035】＜還元剤＞本発明の研磨用組成物は、前記の酸化剤により形成された酸化タンタルを還元することができる還元剤を含んでなる。

【0036】本発明の研磨用組成物に用いることのできる還元剤としては、例えば、ギ酸、シュウ酸、およびホルムアルデヒドが挙げられる。これらの還元剤は、酸化剤によって酸化されたタンタル含有化合物膜の表面を再び還元する役割を果たすものと考えられる。また、本発明の還元剤は、共存する酸化剤とは直接反応せず、研磨時に酸化された被研磨物表面を優先的に還元するものであることが望ましい。従って、比較的強い還元剤、例えば、硫化物、またはホウ素化合物は直接酸化剤と反応する可能性があり、また、有毒性も強いため好ましくない。

【0037】このうち、本発明に用いる還元剤としては、シュウ酸が特に好ましい。本発明の研磨用組成物における還元剤の含有量は、好ましくは $0.002 \sim 0.1 \text{mol}/\text{リットル}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.05 \text{mol}/\text{リットル}$ 、である。一般に、還元剤の含有量がこの最低量を超えていれば、タンタル含有化合物膜に対する実用的な研磨速度( $300 \sim 1000$  オングストローム/分)が得られる。還元剤の含有量が少なすぎる場合、還元作用が小さくなり、その結果、タンタル含有化合物膜を研磨する速度が小さくなることがある。逆に、還元剤の含有量が多すぎる場合、還元作用が大きく

なりすぎるため、銅膜を研磨する速度が小さくなること  
がある。また、シュウ酸も毒性を有するため、過度に含  
有させることは好ましくない。なお、シュウ酸には、過  
酸化水素の分解を抑制する作用があり、研磨用組成物の  
保存安定性が向上する。

【0038】また、タンタル含有化合物膜と銅膜の研磨  
速度を特に制御する必要がある場合、酸化剤と還元剤の  
含有量をさらに次式を満たすように設定することが望ま  
しい。

$$X - 0.0002 \leq Y$$

ここで、Xは研磨用組成物に対する酸化剤含有量（mo  
l／リットル）、Yは研磨用組成物に対する還元剤含有  
量（mo l／リットル）である。この場合、タンタル含  
有化合物膜および銅膜の研磨速度はほぼ同一となり、タ  
ンタル含有化合物および配線部として存在する銅膜を含  
む被研磨面を、均一に研磨することが可能となる。ま  
た、上記の式の酸化剤の含有量を減らすか還元剤の含有  
量を増すことにより、1研で発生したリセス、ディッシ  
ング、およびエロージョン等の表面欠陥を修正すること  
が可能である。

【0039】＜キレート性化合物＞本発明の研磨用組成  
物は、銅に対してキレート作用を示すキレート性化合物  
をさらに含んでなることが好ましい。銅膜は、比較的容  
易に研磨される材料であるが、その半導体デバイスの加  
工プロセスにおいて被研磨量は最も多く、そのため大き  
な研磨速度が要求される。従って、前記の研磨材、酸化  
剤、および還元剤を含む研磨用組成物に、キレート性化  
合物をさらに添加することにより、銅膜に対する研磨速  
度をさらに向上させることが好ましい。

【0040】本発明の研磨用組成物に用いることのでき  
るキレート性化合物としては、一般的には、エチレンジ  
アミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミ  
ン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサ  
ミン、グリシン、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレン  
トリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニ  
トリロ三酢酸、水酸化アンモニウム、およびその他が挙  
げられる。これらの内、エチレンジアミンが好ましい。  
エチレンジアミンは、銅原子と比較的に容易にキレート結  
合するため、大きな研磨速度を得ることができる。

【0041】本発明の研磨用組成物に対するキレート性  
化合物の含有量は、0.005～0.05mo l／リッ  
トルである。キレート性化合物の含有量が少なすぎる場  
合、銅膜を研磨する速度が小さくなることがある。逆  
に、キレート性化合物の含有量が多すぎる場合、銅膜を  
研磨する速度が過度に大きくなり、制御が困難になるば  
かりか、ディッシング等の表面欠陥を発生させる原因と  
なることがあり、注意が必要である。

【0042】＜ピペラジン＞本発明の研磨用組成物は、  
ピペラジンをさらに含んでなることが好ましい。ピペラ  
ジンは、研磨中に銅膜表面に作用することにより、リセ

ス、ディッシングまたはエロージョン等の表面欠陥の発  
生を防止するとともに、被研磨面を保護する役割を果た  
し、高鏡面の達成に寄与するものである。

【0043】また、本発明の研磨用組成物にピペラジン  
を添加する場合、酸化剤は過酸化水素であり、また還元  
剤はシュウ酸であることが好ましい。本発明の研磨用組  
成物が、研磨材、過酸化水素、シュウ酸などの酸性であ  
る還元剤、ピペラジンおよび水を含む場合、還元剤とピ  
ペラジンの中和作用により、実際に還元剤として作用す  
るシュウ酸の含有量は、シュウ酸からピペラジンの含有  
量を差し引いた含有量（以下、「実効還元剤含有量」と  
いう）となる。この場合において、一般に過酸化水素お  
よびシュウ酸の含有量は、さらに次式の全てを満たす関  
係の含有量に設定することが望ましい。

$$0.002 \leq X \leq 0.025 \quad (a)$$

$$0.002 \leq Z \leq 0.05 \quad (b)$$

$$2.5X - 0.01 \leq Z \quad (c)$$

$$Z = Y - P \quad (\text{実効還元剤含有量}) \quad (d)$$

（ここで、X、Y、およびPは、それぞれ研磨用組成物  
に対する、酸化剤、還元剤、およびピペラジンの含有量  
であり、単位はそれぞれmo l／リットルである）  
なお、酸性ではない還元剤（例えばホルムアルデヒド）  
を用いる場合には、実効還元剤含有量は通常の含有量に  
等しくなる。

【0044】この場合における酸化剤、還元剤およびピ  
ペラジンの含有量が（a）～（d）式を満たす最低含有  
量以上であれば、ピペラジンを含まない場合と同様に、  
タンタル含有化合物の研磨速度はほぼ一定となる。また  
これらの最低含有量も、タンタル含有化合物および銅を  
含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、タ  
ンタル含有化合物の実用的な速度（300～1000オ  
ングストローム／分）で研磨することを可能にする含有  
量である。従って、これら酸化剤、還元剤およびピペラ  
ジンの含有量が少なすぎる場合、タンタル含有化合物膜  
の研磨速度が小さくなり実用的でない。逆に、酸化剤の  
含有量が多すぎる場合、銅膜に対する研磨速度は大きく  
なるが、加工制御が困難となり、またディッシング、エ  
ロージョンまたはリセス等の表面欠陥が発生しやすくな  
る。一方、還元剤の含有量が多すぎる場合、研磨材が凝  
集する傾向にあり、組成物の粘度が上昇し取り扱いが困  
難となったり、スクラッチが発生しやすくなり好ましく  
ない。

【0045】＜水＞本発明の研磨用組成物の媒体は水で  
ある。水は、前記成分が正確にその役割を果たせるよ  
う、不純物を極力減らしたものであるのが好ましい。す  
なわち、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去し、フ  
ィルターを通し懸濁物を除去したもの、または、蒸留水  
が好ましい。

【0046】＜研磨用組成物＞本発明の研磨用組成物  
は、一般に上記の各成分、すなわち研磨材、酸化剤、お

10

20

30

40

50

よび還元剤、さらに必要に応じてキレート性化合物を水に混合し、溶解または分散させることにより調製する。ここで、混合、溶解または分散の方法は任意であり、例えば、翼式攪拌機による攪拌、または超音波分散を用いることができる。これらの方法により、可溶性成分は溶解し、不溶性成分は分散して、組成物は均一な分散液となる。

【0047】本発明の研磨用組成物は、更に、pHを調整するためにpH調整剤、各種界面活性剤、およびその他を適宜混合することもできる。

【0048】本発明において、pH調整剤は、研磨用組成物の安定性の向上、使用安全性の向上、または各種法規制への適合のために用いられる。本発明の研磨用組成物のpHを下げるために用いるpH調整剤としては、塩酸、硝酸、硫酸、およびその他が挙げられる。一方、pHを上げる目的に用いるものとしては、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、およびその他が挙げられる。本発明の研磨用組成物は、pHに関しては特に制限されないが、一般にpH1~7に調整される。

【0049】界面活性剤としては、分散剤、湿潤剤、増粘剤、消泡剤、起泡剤、撥水剤、およびその他が挙げられる。分散剤として用いられる界面活性剤は、一般的にはスルホン酸系、リン酸系、カルボン酸系、または非イオン系のものが挙げられる。

【0050】本発明の研磨用組成物の調製をするにあたり、各添加物の混合順序や混合方法等は特に限定されるものではない。

【0051】本発明の研磨用組成物は、比較的高濃度の原液として調製して貯蔵または輸送などをし、実際の研磨加工時に希釈して使用することもできる。前述の好ましい濃度範囲は、実際の研磨加工時のものとして記述したものであり、このような使用方法をとる場合、貯蔵または輸送などをされる状態においてはより高濃度の溶液となることは言うまでもない。

【0052】また、過酸化水素は金属イオン、アンモニウムイオン、またはアミン等と共存させると分解する性質があるため、本発明の研磨用組成物においては、研磨加工に使用する直前に研磨用組成物に添加、混合して使用することが好ましい。この過酸化水素の分解は、カルボン酸、またはアルコール性分子を混合することにより抑制することもできる。つまり、前述のシュウ酸により、過酸化水素の分解を抑制することもできる。しかしながら、その分解は保存環境などによっても影響を受けるため、輸送時の温度変化、応力の発生等により過酸化水素の一部が分解する可能性がある。従って、過酸化水素の混合は、研磨直前に実施することが好ましい。

【0053】＜研磨機構＞本発明の研磨用組成物により、従来、研磨が困難であったタンタル含有化合物膜を大きな研磨速度で研磨することができる。その研磨機構はまだ明らかではないが、以下のように推定される。

【0054】本発明の研磨用組成物がタンタル含有化合物膜に接触させると、その表面で酸化反応と還元反応が、同時または交互に進行する。すなわち、タンタル含有化合物膜の表面を酸化剤が酸化し、生成した酸化タンタルを還元剤が還元する。このようなレドックスサイクルにより一時的に出現する「研磨されやすい状態のタンタル含有化合物層」が本発明の研磨用組成物により研磨されるため、タンタル含有化合物に対する大きな研磨速度を達成することが可能である。従って、従来の研磨用組成物を用いたCMP加工は、酸化作用が中心の研磨機構であり、このようなCMP加工をタンタル含有化合物膜に適用すると、その表面に形成される酸化膜により研磨が困難であったが、本発明の研磨用組成物によれば、タンタル含有化合物膜を大きな研磨速度でCMP加工することができる。

【0055】以下の例は、本発明の研磨組成物を具体的に説明するためのものである。なお、本発明はその要旨を越えない限り、以下に説明する諸例の構成に限定されるものではない。

【0056】実施例1~16および比較例1~3  
＜研磨用組成物の内容および調製＞研磨材として所定量のフュームドシリカ（一次粒子径0.03μm、比表面積90m<sup>2</sup>/g）を水に分散させてスラリーを調製した。次いで、このスラリーに、過酸化水素、シュウ酸、およびエチレンジアミンを表1に示す割合で添加、混合し、実施例1~16および比較例1~3の研磨用組成物を調製した。なお、過酸化水素は研磨直前に混合した。

【0057】＜研磨試験＞被研磨物としては、スパッタリング法で銅膜を約10,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファー、スパッタリング法でタンタル膜を約2,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファー、および熱酸化法により二酸化ケイ素膜を約10,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファーを使用し、それぞれの成膜面を研磨した。

【0058】研磨は、片面研磨機（定盤径570mm）を用いて行った。研磨機の定盤にはポリウレタン製の積層研磨パッド（ロデール社（米国）製IC-1000/Suba400）を貼り付け、まず銅膜付ウェーファを装填して1分間研磨し、次いでタンタル膜付ウェーファーに取り換えて同様に1分間研磨し、最後に二酸化ケイ素膜付ウェーファーに取り換えて同様に3分間研磨した。研磨条件は、加工圧力490g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数40rpm、研磨用組成物供給量50cc/min、ウェーファー回転数40rpmとした。

【0059】研磨後、ウェーファを順次洗浄、乾燥した後、研磨によるウェーファの膜厚減を49点測定することにより、各試験別に研磨速度を求めた。得られた結果は表1に示す通りであった。

【0060】



表 1

|       | 研磨材<br>(g/l) | 過酸化<br>水素<br>(g/l) | シュウ<br>酸<br>(g/l) | キレート<br>性化合物<br>(g/l) | 研 磨 速 度<br>(angstrom/min) |       |                  |
|-------|--------------|--------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|-------|------------------|
|       |              |                    |                   |                       | Cu                        | Ta    | SiO <sub>2</sub> |
| 実施例 1 | 5            | 0.05               | 0.02              | 0.02                  | 2,020                     | 310   | 31               |
| 2     | 10           | 0.05               | 0.02              | 0.02                  | 3,900                     | 480   | 77               |
| 3     | 200          | 0.05               | 0.02              | 0.02                  | 6,750                     | 970   | 210              |
| 4     | 250          | 0.05               | 0.02              | 0.02                  | 7,730                     | 1,160 | 250              |
| 5     | 100          | 0.005              | 0.02              | 0.02                  | 2,470                     | 690   | 173              |
| 6     | 100          | 0.01               | 0.02              | 0.02                  | 3,960                     | 780   | 169              |
| 7     | 100          | 1                  | 0.02              | 0.02                  | 6,930                     | 830   | 179              |
| 8     | 100          | 2                  | 0.02              | 0.02                  | 7,760                     | 610   | 175              |
| 9     | 50           | 0.05               | 0.002             | 0.02                  | 5,320                     | 200   | 154              |
| 10    | 50           | 0.05               | 0.005             | 0.02                  | 5,370                     | 410   | 149              |
| 11    | 50           | 0.05               | 0.05              | 0.02                  | 4,770                     | 880   | 143              |
| 12    | 50           | 0.05               | 0.1               | 0.02                  | 4,150                     | 860   | 154              |
| 13    | 80           | 0.05               | 0.02              | 0.002                 | 1,110                     | 910   | 171              |
| 14    | 80           | 0.05               | 0.02              | 0.005                 | 4,460                     | 850   | 162              |
| 15    | 80           | 0.05               | 0.02              | 0.05                  | 7,970                     | 860   | 169              |
| 16    | 80           | 0.05               | 0.02              | 0.1                   | 10,400                    | 850   | 157              |
| 比較例 1 | 0            | 0.05               | 0.02              | 0.02                  | 520                       | 51    | 20               |
| 2     | 50           | 0                  | 0.0               | 0.02                  | 770                       | 610   | 150              |
| 3     | 50           | 0.05               | 0                 | 0.02                  | 5,690                     | 79    | 153              |
| 4     | 50           | 0.05               | 0.02              | 0                     | 850                       | 580   | 160              |

## 【0061】実施例 17～22

研磨材として、表 2 に示す一次粒子径および比表面積を有するフュームドシリカ、コロイダルシリカ、およびフュームドアルミナを水に分散させてスラリーを調製した。そこへ、過酸化水素、シュウ酸、およびエチレンジアミン添加、混合し、表 2 に記載した割合で実施例 17 \* 30

\* ~ 22 の研磨用組成物を調製した。各成分の含有量は、研磨材 60 g / リットル、酸化剤 0.05 mol / リットル、還元剤およびキレート性化合物はともに 0.02 mol / リットルとした。なお、過酸化水素は、実施例 1 ~ 16 と同様にして、研磨直前に混合した。

## 【0062】

表 2

|        | 研磨材       | 一次粒子径<br>(nm) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 研磨速度 (angstrom/min) |     |                  |
|--------|-----------|---------------|-----------------------------|---------------------|-----|------------------|
|        |           |               |                             | Cu                  | Ta  | SiO <sub>2</sub> |
| 実施例 17 | フュームドシリカ  | 80            | 30                          | 5,780               | 860 | 198              |
| 18     | フュームドシリカ  | 50            | 50                          | 5,710               | 850 | 156              |
| 19     | フュームドシリカ  | 17            | 150                         | 4,090               | 710 | 49               |
| 20     | フュームドシリカ  | 12            | 200                         | 2,880               | 380 | 20               |
| 21     | コロイダルシリカ  | 40            | 70                          | 4,180               | 680 | 72               |
| 22     | フュームドアルミナ | 30            | 85                          | 4,830               | 604 | 117              |

【0063】表 1 および表 2 に示した結果から、本発明の研磨用組成物は、酸化剤および還元剤双方の作用により、過酸化水素またはシュウ酸のいずれかを含まない研磨用組成物に比べて、銅膜およびタンタル含有化合物膜を研磨する速度が大きく、二酸化ケイ素膜を研磨する速度が小さく抑えられていることがわかる。また、キレート性化合物の作用により、銅膜に対する研磨速度もさらに向上していることがわかる。なお、表には掲載しなかったが、これらの研磨加工面を目視にて評価したところ、いずれの例においても表面欠陥は見出されなかった。

## 40 【0064】実施例 23 ~ 41 および比較例 5 ~ 12

<研磨用組成物の内容および調製> 研磨材として所定量のコロイダルシリカ（一次粒子径 0.035 μm、比表面積 80 m<sup>2</sup>/g）、またはフュームドシリカ（一次粒子径 0.03 μm、比表面積 90 m<sup>2</sup>/g）を水に分散させてスラリーを調製した。次いで、このスラリーに、過酸化水素、シュウ酸、およびピペラジンを表 1 に示す割合で添加、混合し、実施例 23 ~ 41 および比較例 5 ~ 12 の研磨用組成物を調製した。なお、過酸化水素は研磨直前に混合した。

## 50 【0065】&lt;研磨試験&gt; 被研磨物としては、スパッタ

15

リング法で銅膜を約10,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファー、スパッタリング法でタンタル膜を約2,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファー、および熱酸化法により二酸化ケイ素膜を約10,000オングストローム成膜した6インチシリコンウェーファーを使用し、それぞれの成膜面を研磨した。

【0066】研磨は、片面研磨機（定盤径570mm）を用いて行った。研磨機の定盤にはポリウレタン製の積層研磨パッド（ロデル社（米国）製IC-1000/Suba400）を貼り付け、まず銅膜付ウェーファー\*

表 3

|        | 研磨材 |       | 酸化剤     | 還元剤     | PIZ*    | 研磨速度           |     |
|--------|-----|-------|---------|---------|---------|----------------|-----|
|        |     |       |         |         |         | (angstrom/min) |     |
|        |     | (g/l) | (mol/l) | (mol/l) | (mol/l) | Cu             | Ta  |
| 実施例 23 | CS* | 50    | 0.2     | 0.2     | 0       | 689            | 724 |
| 24     | CS  | 50    | 0.1     | 0.1     | 0       | 685            | 715 |
| 25     | CS  | 50    | 0.05    | 0.1     | 0       | 388            | 666 |
| 26     | CS  | 50    | 0.05    | 0.05    | 0       | 673            | 728 |
| 27     | CS  | 50    | 0.02    | 0.05    | 0       | 293            | 705 |
| 28     | CS  | 50    | 0.01    | 0.01    | 0       | 667            | 676 |
| 29     | CS  | 50    | 0.002   | 0.01    | 0       | 198            | 666 |
| 30     | CS  | 50    | 0.001   | 0.01    | 0       | 99             | 713 |
| 31     | CS  | 50    | 0.002   | 0.002   | 0       | 387            | 418 |
| 32     | CS  | 50    | 0.001   | 0.002   | 0       | 191            | 397 |
| 33     | CS  | 50    | 0.03    | 0.2     | 0.1     | 396            | 475 |
| 34     | FS* | 50    | 0.02    | 0.1     | 0.05    | 437            | 493 |
| 35     | FS  | 80    | 0.006   | 0.01    | 0.005   | 439            | 445 |
| 36     | FS  | 80    | 0.002   | 0.01    | 0.005   | 338            | 429 |
| 37     | FS  | 80    | 0.001   | 0.01    | 0.005   | 145            | 440 |
| 38     | FS  | 80    | 0.002   | 0.004   | 0.002   | 196            | 305 |
| 39     | FS  | 80    | 0.001   | 0.004   | 0.002   | 145            | 310 |
| 40     | CS  | 10    | 0.01    | 0.01    | 0       | 288            | 309 |
| 41     | CS  | 200   | 0.01    | 0.01    | 0       | 678            | 988 |
| 比較例 5  | CS  | 50    | 0.15    | 0.1     | 0       | 1,526          | 729 |
| 6      | CS  | 50    | 0.07    | 0.05    | 0       | 1,192          | 726 |
| 7      | CS  | 50    | 0.02    | 0.01    | 0       | 1,579          | 706 |
| 8      | CS  | 50    | 0.004   | 0.002   | 0       | 995            | 405 |
| 9      | CS  | 50    | 0.02    | 0.05    | 0       | 240            | 249 |
| 10     | FS  | 50    | 0.03    | 0.1     | 0.05    | 768            | 493 |
| 11     | FS  | 50    | 0.01    | 0.01    | 0.005   | 1,181          | 456 |
| 12     | CS  | 5     | 0.01    | 0.01    | 0       | 196            | 100 |

\* CS : コロイダルシリカ

FS : フュームドシリカ

PIZ : ピペラジン

【0069】表3に示した結果から、本発明の研磨用組成物は、酸化剤および還元剤双方の含有量を最適化することにより、タンタル膜を実用的な研磨速度（300～1,000オングストローム/分）で研磨することが可能で、銅膜の研磨速度についてもタンタル膜のそれ以下

16

\*を装填して1分間研磨し、次いでタンタル膜付ウェーファーに取り換えて同様に1分間研磨した。研磨条件は、加工圧力4900g/cm<sup>2</sup>、定盤回転数40rpm、研磨用組成物供給量50cc/min、ウェーファー回転数40rpmとした。

【0067】研磨後、ウェーファーを順次洗浄、乾燥した後、研磨によるウェーファーの膜厚減を49点測定することにより、各試験別に研磨速度を求めた。得られた結果は表3に示す通りであった。

【0068】

に設定することもできることがわかる。なお、表には掲載しなかったが、これらの研磨加工面を目視にて評価したところ、いずれの実施例においても表面欠陥は見出されなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、タンタル化合物膜を大きな研磨速度で研磨することができ、基材上に銅膜およびタンタル含有化合物膜を含む半導体デバイスの製造におけるCMP加工プロセスにおいて、銅膜およびタンタル含有化合物膜に対する研磨速度が大きく、絶縁膜に対する研磨速度が小さい、すなわち選択比の大きい研磨用組成物、およびその組成物を用いた研磨方法、あるい \*

\*は、タンタル含有化合物膜に対する研磨速度が大きく、銅膜に対する研磨速度が小さい研磨用組成物、およびその組成物を用いた研磨方法が提供され、前記半導体デバイスの製造プロセスにおいて、高い歩留まりで半導体デバイスを製造することができることは【発明の概要】の項に前記した通りである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 北 村 忠 宏

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレー  
テッド内

(72)発明者 神 谷 知 秀

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレー  
テッド内

(72)発明者 鈴 村 聡

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領二丁目1  
番地の1 株式会社フジミインコーポレー  
テッド内